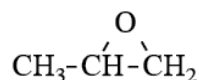
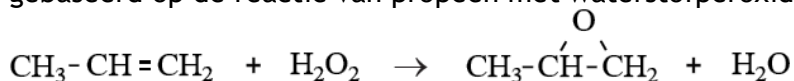


**Epoxypropaan (examen sk12 2009-I)**

1,2-Epoxypropaan is een belangrijke grondstof voor verschillende soorten polymeren. Het is een cyclische koolstofverbinding met de volgende structuurformule:



Een recent ontwikkelde methode om op industriële schaal 1,2-epoxypropaan te produceren, is gebaseerd op de reactie van propen met waterstofperoxide:



Bij deze methode reageren propen en waterstofperoxide in aanwezigheid van een vaste katalysator. Als oplosmiddel dient methanol. De katalysator lost niet op in methanol en blijft in de reactor achter.

Methanol doet niet alleen dienst als oplosmiddel; de stof heeft in het proces ook nog een andere functie. Om een volledige omzetting van propen te bereiken, moet waterstofperoxide in overmaat worden gebruikt. Deze zeer reactieve stof levert bij verdere bewerking van reactiemengsels veelal problemen op. Om deze problemen te vermijden, moet de overmaat waterstofperoxide volledig worden omgezet. Dat kan door de aanwezigheid van methanol. Tijdens het proces zet het niet-verbruikte waterstofperoxide een deel van de methanol om tot een stof X. Deze stof X reageert vervolgens met overgebleven methanol. Bij deze reactie ontstaat uiteindelijk onder andere methylmethanoaat.

Hieronder is de vergelijking van de laatste reactie onvolledig weergegeven. Deze laatste reactie is een reactie tussen twee stoffen.

- 2p 8 Neem de reactievergelijking over en maak deze af. Zet daarin boven 'stof X' de structuurformule van stof X.



- 2p 9 Leg uit dat methanol kan worden omgezet tot stof X. Vermeld in je uitleg ook tot welke soort stoffen waterstofperoxide bij deze omzetting moet worden gerekend.

Na de reactie van propen met waterstofperoxide volgt een serie destillaties. In de eerste destillatieruimte wordt 1,2-epoxypropaan uit het reactiemengsel afgescheiden.

In de tweede destillatieruimte wordt het bijproduct water afgescheiden. Tegelijkertijd vinden hierin de reacties plaats waarbij het niet-verbruikte waterstofperoxide wordt omgezet en methylmethanoaat wordt gevormd. Tenslotte worden in de derde destillatie-ruimte methanol en methylmethanoaat gescheiden. Methanol wordt hergebruikt in het proces.

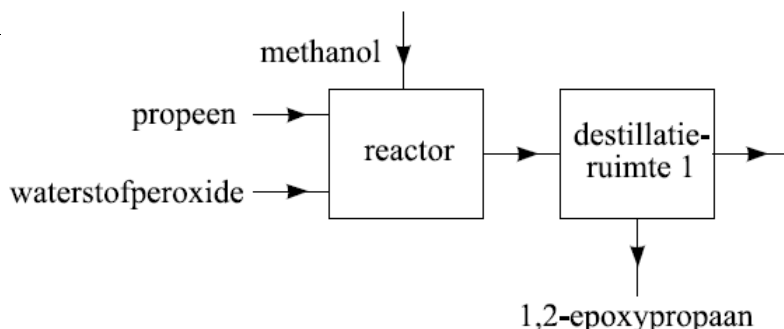
Doordat een gedeelte van het oplosmiddel methanol wordt omgezet tot methylmethanoaat moet bij dit continue proces dus ook voortdurend methanol worden toegevoerd.

Het hiervoor beschreven continue proces voor de bereiding van 1,2-epoxypropaan kan in een blokschema worden weergegeven. Het gedeelte van dit continue proces tot en met de afscheiding van het 1,2-epoxypropaan is hieronder weergegeven.

4p 10 Neem het blokschema over en maak het compleet door het plaatsen van nog twee blokken voor destillatieruimte 2 en destillatieruimte 3 en lijnen met pijlen voor de daarbij behorende stofstromen.

- Zet bij de pijlen die de blokken verlaten de naam van de desbetreffende stof.
- Zet bij de stofstroom van de reactor naar destillatie 1 en bij de stofstromen tussen de destillatieblokken geen namen van stoffen.
- Ga ervan uit dat in het proces behalve 1,2-epoxypropaan geen andere stoffen dan water en methylmethanoaat worden gevormd.

Blokschema



In een bepaalde uitvoering van dit continue proces reageert 90 procent van het waterstofperoxide met propene dat hierbij volledig wordt omgezet. De overmaat waterstofperoxide wordt door de reactie met methanol volledig omgezet. Per mol methylmethanoaat die hierbij ontstaat, reageren twee mol waterstofperoxide en twee mol methanol.

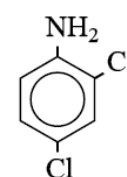
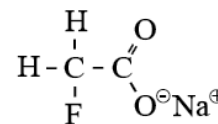
3p 11 Bereken hoeveel ton methanol wordt verbruikt bij de productie van $5,0 \cdot 10^3$ ton 1,2-epoxypropaan volgens bovenstaand proces. Een ton is 10^3 kg.

1080 (examen 2009 sk1 -I)

1080 (ten-eighty) is de triviale naam van het natriumzout van fluorazijnzuur. 1080 is zeer giftig en wordt gebruikt als bestrijdingsmiddel tegen ongedierte. De structuurformule van 1080 is hiernaast afgebeeld.

In Nieuw-Zeeland wordt 1080 vaak gebruikt om schadelijke knaagdieren te bestrijden. Boven bebost gebied worden brokken lokaas met 1080 vanuit vliegtuigen over het terrein uitgeworpen. Eén van de risico's aan deze manier van verspreiden, is dat 1080 in rivieren en meren, en dus ook in het drinkwater terecht kan komen. Hierdoor kunnen ook mensen onbedoeld in aanraking komen met het gif.

Er is een aantal methoden ontwikkeld om gehalten aan 1080 in water te bepalen. Bij één van die methoden wordt gebruik gemaakt van een stof die wordt aangeduid met de afkorting DCA. De structuurformule van DCA is hiernaast afgebeeld.



3p 6 Geef de systematische naam van DCA.

Bij deze analysemethode laat men 1080 reageren met DCA en wordt de concentratie van het ontstane product bepaald. De laagste concentratie 1080 die men met deze methode kan meten, bedraagt $6 \cdot 10^{-9}$ mol L^{-1} . In Nieuw-Zeeland is de maximale concentratie waarin 1080 in het (drink)water mag voorkomen, vastgesteld op $2 \cdot 10^{-3}$ massa-ppm.

3p 7 Laat aan de hand van een berekening zien dat 1080 met de hierboven beschreven analysemethode kan worden aangetoond wanneer deze stof voorkomt in de maximaal toelaatbare concentratie in Nieuw-Zeeland. De dichtheid van (drink)water is $1,0 \cdot 10^3$ g L^{-1} .

De giftigheid van 1080 komt voort uit het feit dat na inname van de stof de citroenzuurcyclus wordt geblokkeerd. De citroenzuurcyclus is een reeks van enzymatische omzettingen die een belangrijke rol speelt bij de energievoorziening in levende organismen. Door blokkade van de cyclus als gevolg van inname van 1080 komt de energievoorziening van het organisme in gevaar, wat de dood tot gevolg kan hebben. De reacties die optreden in de citroenzuurcyclus staan in Binas-tabel 68C.

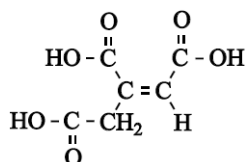
Na inname van 1080 wordt deze stof in een aantal stappen enzymatisch omgezet tot de stof fluorcitraenzuur. Deze stof lijkt veel op citroenzuur. Het verschil tussen fluorcitraenzuur en citroenzuur is dat in een molecuul fluorcitraenzuur één fluoratoom aan een koolstofatoom is gebonden op de plaats waar in een molecuul citroenzuur een waterstofatoom aan een koolstofatoom is gebonden. Van fluorcitraenzuur bestaan verschillende stereo-isomeren, van citroenzuur niet.

- 3p 8 Geef de structuurformule van fluorcitraenzuur. Geef hierin met een sterretje aan welk koolstofatoom asymmetrisch (chiraal) is of welke koolstofatomen asymmetrisch zijn.

Onder normale omstandigheden wordt citroenzuur in de eerste twee stappen van de citroenzuurcyclus door het enzym aconitase omgezet tot isocitraenzuur.

Als tussenproduct wordt hierbij een stof gevormd die *cis*-aconietzuur wordt genoemd. Aconietzuur is geen systematische naam; behalve *cis*-aconietzuur bestaat ook *trans*-aconietzuur.

Uit Binas-tabel 68C is af te leiden dat de structuurformule van *cis*-aconietzuur als volgt kan worden weergegeven:



Aconitase kan echter ook fluorcitraenzuur omzetten. Om te onderzoeken welke stereo-isomeer van fluorcitraenzuur verantwoordelijk is voor de blokkade van de citroenzuurcyclus, liet men stereo-isomeren van deze stof reageren met het enzym aconitase.

Men vond dat één van de stereo-isomeren van fluorcitraenzuur door aconitase wordt omgezet tot een stof die wordt aangeduid met de naam 4-hydroxy-*trans*-aconietzuur en dat geen verdere omzetting tot isocitraenzuur plaatsvindt.

- 2p 9 Geef de structuurformule van 4-hydroxy-*trans*-aconietzuur. Ga ervan uit dat de plaatsaanduiding van een OH groep een lagere prioriteit heeft dan de plaatsaanduiding van een C=C binding.

Men neemt aan dat in een levend organisme uit de stof 1080 de stereo-isomeer van fluorcitraenzuur wordt gevormd die door aconitase wordt omgezet tot 4-hydroxy-*trans*-aconietzuur. Dit 4-hydroxy-*trans*-aconietzuur zorgt ervoor dat aconitase niet meer in staat is citroenzuur om te zetten (tot isocitraenzuur). Als gevolg daarvan komt de energievoorziening van het organisme stil te liggen en hoopt citroenzuur zich op. Beide effecten leiden tot de dood van het organisme. Het moleculaire mechanisme van de omzetting door aconitase van fluorcitraenzuur tot 4-hydroxy-*trans*-aconietzuur is onderzocht. Dit onderzoek heeft uitgewezen dat per molecuul aconitase slechts één molecuul fluorcitraenzuur wordt omgezet tot een molecuul 4-hydroxy-*trans*-aconietzuur.

- 2p 10 Geef een mogelijke verklaring voor het feit dat aconitase door de vorming van 4-hydroxy-*trans*-aconietzuur niet meer in staat is citroenzuur om te zetten. Maak hierbij gebruik van de gegevens uit het onderzoek naar het moleculaire mechanisme.

Creutzfeldt-Jakob/BSE (examen sk1 2009-II)

Tijdens de spijsvertering worden eiwitten, bijvoorbeeld uit vlees, onder invloed van enzymen gehydrolyseerd. Daarbij worden peptidebindingen verbroken. Er ontstaan eerst kleinere peptideketens die soms zijn opgebouwd uit slechts enkele aminozuren, de zogenoemde oligopeptiden. Twee enzymen die hierbij zijn betrokken, zijn trypsine en chymotrypsine. Trypsine zorgt ervoor dat in eiwitketens na iedere arginine-eenheid en na iedere lysine-eenheid de peptidebinding aan de kant van de C = O groep wordt verbroken. Chymotrypsine 'knipt' op dezelfde wijze de peptidebindingen naast fenylalanine-, tyrosine- en tryptofaaneenheden. Zoogdieren hebben in hun lichaam een kleine hoeveelheid eiwit met een speciale functie, het zogenoemde prioneiwit. Deze eiwitsoort speelt een rol bij de overdracht van signalen tussen zenuwcellen. Hieronder is van een prioneiwit van koeien de volgorde van de eerste 15 aminozuren gegeven:

H₂N – Met – Val – Lys – Ser – His – Ile – Gly – Ser – Trp – Ile – Leu – Val – Phe – Val ~

- 4p 23 Geef de structuurformule van het kleinste oligopeptide dat uit het bovenstaande fragment van 15 aminozuren ontstaat onder invloed van trypsine en chymotrypsine.

De gekke-koeien-ziekte (BSE) wordt veroorzaakt doordat de secundaire en tertiaire structuur van het prioneiwit van de koeien is veranderd. Prioneiwit met deze veranderde structuur veroorzaakt een domino-effect: ook andere moleculen van het prioneiwit veranderen van structuur. Veranderd prioneiwit wordt tijdens de spijsvertering niet afgebroken. In vlees van koeien die zijn besmet met BSE bevindt zich dus veranderd prioneiwit. Wanneer mensen dit vlees binnenkrijgen, hoopt het veranderde prioneiwit zich op in het lichaam. Hierdoor verandert het menselijke prioneiwit ook van structuur. Het veranderde prioneiwit stapelt zich op, vooral in de hersenen. Het normale hersenweefsel sterft langzaam af en er vormen zich vele, kleine holtes in de hersenen. Dit is een vorm van de ziekte van Creutzfeldt-Jakob.

- 2p 24 Verklaar waarom het veranderde prioneiwit niet meer door enzymen kan worden gesplitst.

Er is ook een vorm van de ziekte van Creutzfeldt-Jakob die niet door BSE wordt veroorzaakt maar door een genetische afwijking. De genetische code voor de vorming van prioneiwit is opgeslagen in het DNA van het zogenoemde PRNP-gen. Onder een gen wordt hier verstaan de verzameling basenparen op het DNA die de informatie voor de volgorde van de aminozuren in een eiwit bevat.

Het DNA is opgebouwd uit twee strengen: de coderende streng en de matrijsstreng. Aan de matrijsstreng wordt het messenger-RNA (mRNA) gevormd. In het DNA van het PRNP-gen komt een zogenoemde puntmutatie voor: één basenpaar op het DNA is anders. Als gevolg van deze puntmutatie is in het mRNA ook één base anders en wordt op plaats 210 in het prioneiwit niet het aminozuur valine ingebouwd maar het aminozuur isoleucine. Hierdoor kan de fatale structuurverandering van het prioneiwit optreden.

- 3p 25 Geef van de puntmutatie het symbool van de base die op de coderende streng en op de matrijsstreng van het DNA voorkomt en geef het symbool van de base die in het mRNA anders is. Doe dit zowel voor het normale PRNP-gen als voor het afwijkende PRNP gen. Gebruik gegevens uit Binas-tabel 70E en gegevens uit deze opgave.

Noteer je antwoord als volgt:

	base op de coderende streng	base op de matrijsstreng	base op het mRNA
normaal			
afwijkend			

- 2p 26 Leid af wat het nummer is van het basenpaar van de puntmutatie op het PRNP gen. Neem aan dat het basenpaar met nummer 1 tot het triplet behoort dat codeert voor het aminozuur met nummer 1.

Mossellijm (examen sk 1 2008-I)

Aan de TU Delft wordt onderzoek gedaan naar het ontwikkelen van een synthetische lijm die kan worden gebruikt wanneer mensen na een operatie of een ongeluk inwendig moeten worden gehecht. Bij dit onderzoek richt men zich op een lijm die vergelijkbaar is met de lijm, waarmee de blauwe zeemossel zich aan bijvoorbeeld een meerpaal hecht. De lijm die de mossel produceert, bestaat uit draden van eiwit. Het onderzoek aan de TU Delft heeft zich toegespitst op het zogenoemde Mefp-1 eiwit. Dit eiwit is voornamelijk opgebouwd uit zich herhalende reeksen van tien aminozuureenheden. Zo'n reeks kan in lettersymbolen als volgt worden weergegeven:

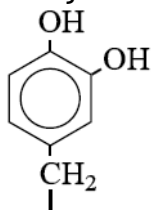
~ Ala – Lys – Pro – Ser – Tyr – Hyp – diHyp – Thr – Dopa – Lys ~

Bij de natuurlijke eiwitsynthese worden twintig aminozuren gebruikt. In de hierboven weergegeven reeks komen drie aminozuureenheden voor die niet tot die twintig behoren: Hyp, diHyp en Dopa. Deze aminozuureenheden zijn ontstaan doordat na de synthese van het eiwit de zijketens van enkele aminozuureenheden worden voorzien van extra OH groepen. Dit proces heet hydroxylering.

Hyp en diHyp zijn ontstaan door de zijketen van het aminozuur proline te voorzien van één respectievelijk twee OH groepen. In Hyp is de OH groep gebonden aan het vierde C atoom (waarbij het C atoom van de carbonzurgroep nummer 1 heeft) en in diHyp zijn de OH groepen gebonden aan het vierde en het vijfde C atoom.

- 4p 18 Geef van het fragment ~ Hyp – diHyp – Thr ~ de structuurformule. Gebruik daarbij informatie uit deze opgave en Binas-tabel 67H1.

De zijketen van het aminozuur Dopa heeft de volgende structuurformule.



Van twee aminozuren die bij de natuurlijke eiwitsynthese zijn betrokken, kan de zijketen door hydroxylering worden omgezet tot de zijketen van Dopa. Eén van die aminozuren is tyrosine, het tweede aminozuur wordt in deze opgave verder aangeduid als Az-2.

- 1p 19 Geef het 3-lettersymbool van Az-2.

Uit het DNA van de mossel kan worden afgeleid welk van de twee aminozuren, tyrosine of Az-2, in eerste instantie is ingebouwd in het eiwit waaruit het Mefp-1 eiwit ontstaat. In het gen dat codeert voor de vorming van dat eiwit zit een andere code wanneer tyrosine wordt ingebouwd dan wanneer Az-2 wordt ingebouwd. Een DNA-molecuul is opgebouwd uit twee ketens (strengen): de coderende streng en de matrijsstreng. Aan de matrijsstreng wordt bij de eiwitsynthese het messenger-RNA (mRNA) gevormd.

- 3p 20 Geef de basenparen in het DNA van een code voor tyrosine. Noteer je antwoord als volgt:
basen op de coderende streng: ...
basen op de matrijsstreng: ...
Maak hierbij gebruik van Binas-tabel 70.

Wanneer een mossel zich hecht aan een meerpaal worden verschillende soorten bindingen gevormd. Eén van die soorten bindingen hangt samen met de aanwezigheid van lysine-eenheden in moleculen van het eiwit Mefp-1. De zijgroep van een lysine-eenheid bevat een aminogroep die als base kan reageren. In zeewater met een pH van 8,15 is 98,0% van de NH₂ groepen in de zijgroepen van lysine omgezet tot NH₃⁺ groepen. Deze positief geladen zijgroepen spelen een rol in de hechting van het eiwit aan de meerpaal. Met behulp van

bovengenoemde gegevens is de baseconstante K_b van de aminogroep in de zijgroep van lysine te berekenen.

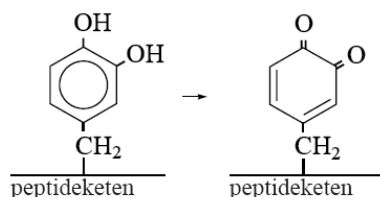
- 4p 21 Geef die berekening en noteer de lysine-eenheid met de NH_2 groep als Lys-NH_2 . Neem bij de berekening aan dat de temperatuur 298 K is.

Andere soorten bindingen die bij de hechting aan een meerpaal een rol spelen, hangen samen met de hoge molecuulmassa van de lijm en met de aard van de zijketens van andere aminozuureenheden dan lysine. Het feit dat een meerpaal van hout is, speelt ook een rol; hout bestaat hoofdzakelijk uit cellulose.

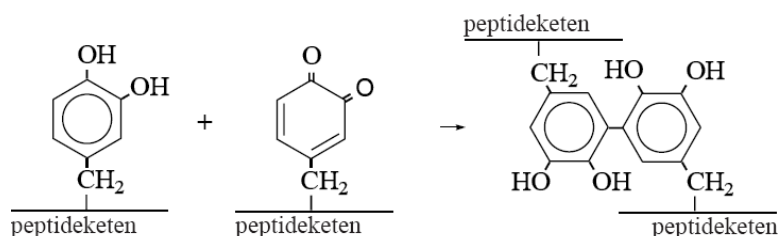
- 3p 22 Leg uit welke soorten bindingen een rol spelen bij de hechting van een mossel aan een meerpaal. Geef in je uitleg aan welke soort binding samenhangt met de hoge molecuulmassa en welke soort binding samenhangt met de aard van de zijketens van andere aminozuur-eenheden dan lysine.

Wanneer de eerste eiwitlaag aan het oppervlak van de meerpaal is gebonden, worden bindingen gevormd tussen de moleculen uit die laag en eiwitmoleculen die daar bovenop komen. Men vermoedt dat dwarsverbindingen tussen verschillende eiwitketens worden gevormd of dat een keten door dwarsverbinding aan een deel van zichzelf wordt gekoppeld. Het reactiemechanisme voor het ontstaan van de dwarsverbindingen bestaat uit twee stappen.

Stap 1: Een Dopa-zijgroep wordt omgezet tot een zogenoemd chinon. Hiervoor is een oxidator nodig. De niet volledige vergelijking van de halfreactie voor de omzetting van de Dopa-zijgroep, kan als volgt worden weergegeven:



Stap 2: Een chinon-zijgroep vormt een koppeling met een Dopa-zijgroep. De reactievergelijking van deze stap kan als volgt worden weergegeven:



- 3p 23 Geef de volledige vergelijking van de halfreactie voor de Dopa-zijgroep volgens stap 1. In deze vergelijking komen ook waterstofionen en elektronen voor. Gebruik structuurformules zoals hierboven in de beschrijving van stap 1 zijn gebruikt.
- 3p 24 Bereken hoeveel mol dwarsverbindingen maximaal kan ontstaan wanneer overmaat Mefp-1, waarin nog geen dwarsverbindingen zijn gevormd, wordt gemengd met $5,0 \text{ dm}^3$ zuurstof. Neem $T = 298 \text{ K}$ en $p = p_0$. Maak onder andere gebruik van Binas-tabel 7.

Ammoniak (examen sk12 2008-II)

Ammoniak wordt bereid uit een mengsel van stikstof en waterstof in de molverhouding $N_2 : H_2 = 1 : 3$. Dit gasmengsel, ook wel synthesegas genoemd, wordt in de ammoniakfabriek gemaakt uit aardgas, water en lucht. Op de volgende pagina's staat een beschrijving met bijbehorend blokschema van een productieproces van ammoniak. De beschrijving en het blokschema zijn ontleend aan een brochure van DSM.

brochure

In de nieuwe ammoniakfabriek 3 - kortweg AFA 3 genaamd - wordt uit de grondstoffen aardgas, water en lucht ammoniak gemaakt. Uit deze grondstoffen wordt een gasmengsel gesynthetiseerd dat bestaat uit stikstof en waterstof in de verhouding $1 : 3$. Uit dit gasmengsel, synthesegas genaamd, wordt ammoniak gemaakt.

Het productieproces van ammoniak kan in de volgende zeven stappen worden onderverdeeld:

- Stap 1 Kraken van aardgas met stoom
- Stap 2 Verwijdering van koolstofmonoxide
- Stap 3 Verwijdering van koolstofdioxide
- Stap 4 Nareiniging van het synthesegas
- Stap 5 Drukverhoging van het synthesegas
- Stap 6 Vorming van ammoniak
- Stap 7 Winning van ammoniak

Stap 1

Aardgas (dat voor ongeveer 88% uit methaan bestaat) en stoom worden in een kraakoven omgezet in waterstof, koolstofmonoxide en koolstofdioxide. Vervolgens wordt lucht aan het gasmengsel toegevoerd in de zogenoemde naverbrander om de benodigde stikstof in te brengen en de resterende methaan te kraken. Het ruwe gasmengsel dat de naverbrander verlaat, bestaat uit waterstof, stikstof, koolstofmonoxide, koolstofdioxide en stoom.

Stap 2

De koolstofmonoxide in het ruwe gasmengsel wordt met stoom en onder invloed van een katalysator omgezet in koolstofdioxide.

Stap 3

In een waskolom worden koolstofdioxide en water uit het gasmengsel verwijderd met behulp van een wasvloeistof. De wasvloeistof wordt vervolgens in druk verlaagd, waarbij de opgenomen koolstofdioxide weer vrijkomt. De wasvloeistof wordt daarna door een zogeheten stripper gevoerd, waar de laatste resten koolstofdioxide eruit worden verwijderd. De vloeistof wordt vervolgens teruggepompt naar de waskolom.

Stap 4

Na stap 3 noemt men het verkregen gas synthesegas. Dit gas bevat nog resten koolstofmonoxide en koolstofdioxide. Om die resten te verwijderen, wordt het gasmengsel over een zogenoemde methaniseringsinstallatie geleid, waarbij de gassen samen met een klein gedeelte van de aanwezige waterstof reageren tot methaan en waterdamp.

Stap 5

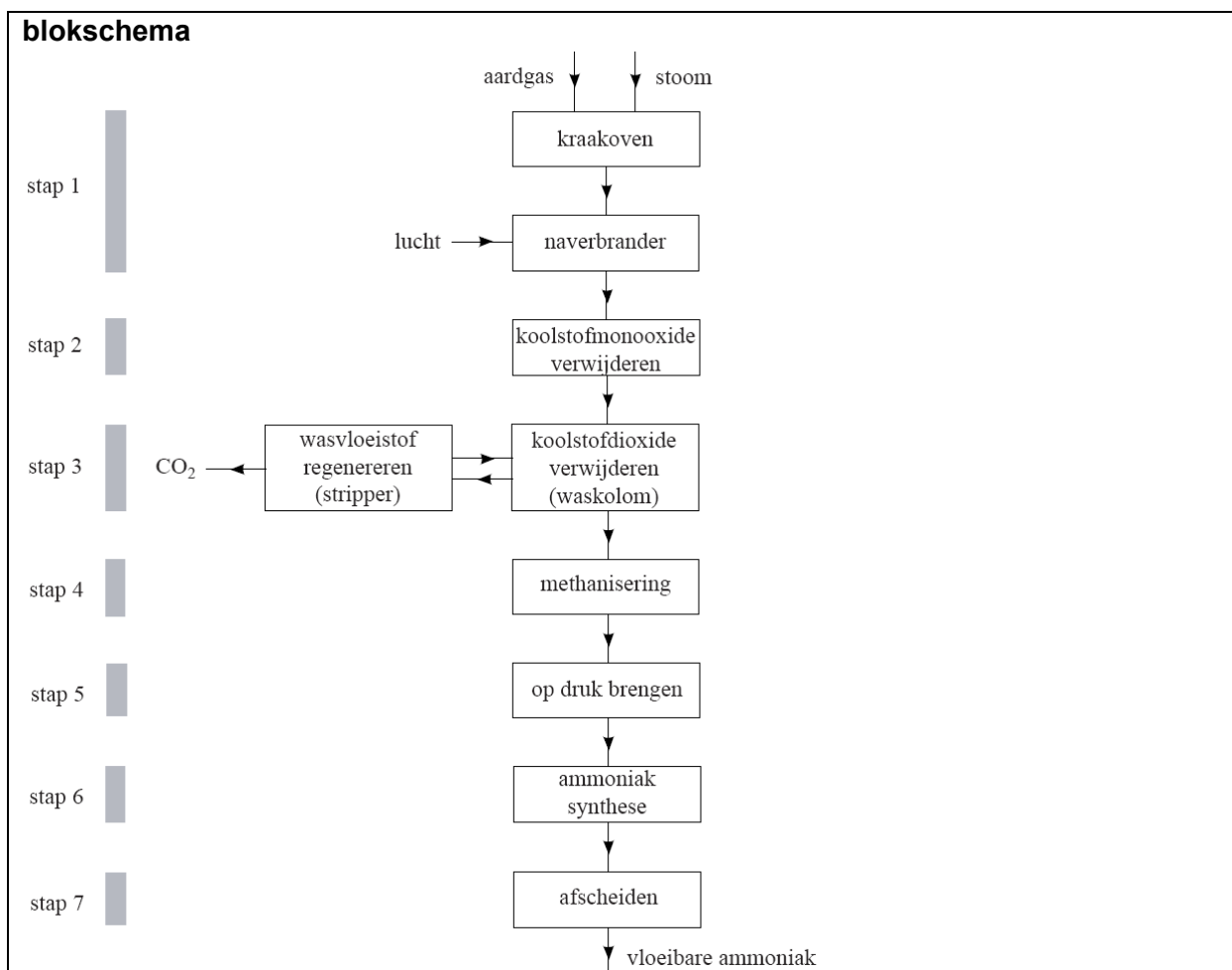
Het synthesegas afkomstig uit stap 4 wordt op de gewenste druk van 210 bar gebracht.

Stap 6

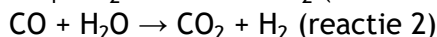
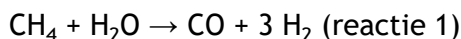
Het hogedruk mengsel van waterstof en stikstof wordt toegevoerd aan de synthesesereactor waarin het reageert tot gasvormige ammoniak. Ook deze reactie vindt plaats onder invloed van een katalysator.

Stap 7

Het is onmogelijk alle waterstof en stikstof in één keer om te zetten in ammoniak. Daarom bevat de gasstroom uit de reactor behalve ammoniak ook nog waterstof en stikstof. Door het afkoelen van de gasstroom tot -23 graden Celsius wordt de gevormde ammoniak vloeibaar en kan uit de gasstroom worden afgescheiden. Het resterende waterstof/stikstof-mengsel wordt teruggevoerd naar de synthesesereactor.



In de kraakoven vinden twee reacties plaats:



Beide reacties treden niet volledig op.

De temperatuur in de kraakoven is ongeveer 800 °C.

De reactiewarmte van reactie 1 is: $2,08 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$.

De reactiewarmte van reactie 2 is: $-0,41 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$.

- 2p 8 Ga aan de hand van de berekende reactiewarmtes van reactie 1 en reactie 2 na of de kraakoven moet worden verhit of gekoeld om deze op een constante temperatuur te houden.

Als wasvloeistof voor het verwijderen van koolstofdioxide in stap 3 wordt vaak een oplossing van kaliumcarbonaat gebruikt. Het koolstofdioxide reageert in deze oplossing.

- 3p 9 Geef de vergelijking van de reactie waarmee koolstofdioxide uit het gasmengsel wordt verwijderd.

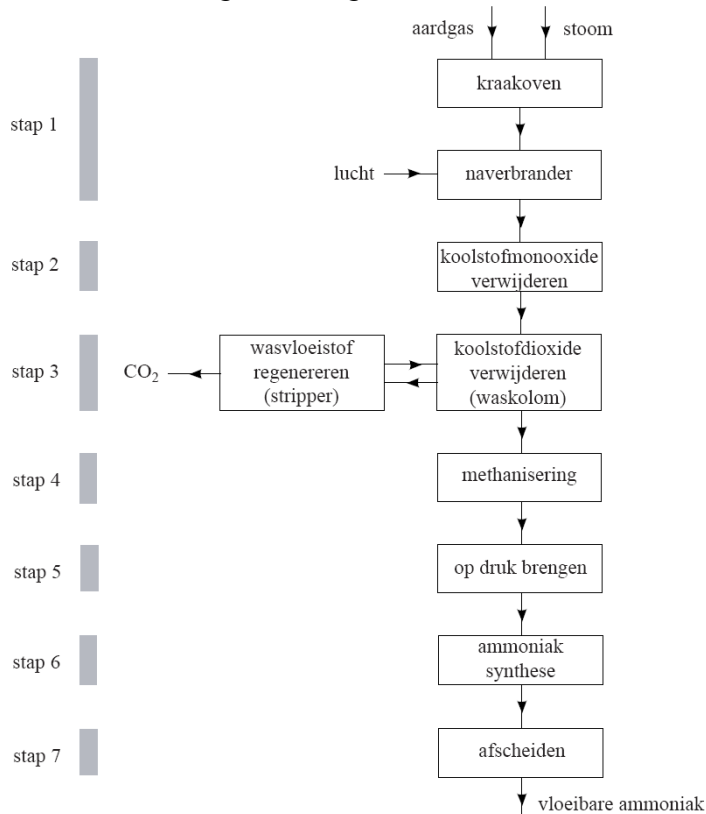
De beschrijving van stap 3 is niet volledig. Na verwijdering van de koolstofdioxide kan de overgebleven vloeistof niet zonder meer worden teruggepompt naar de waskolom.

- 2p 10 Leg uit dat na verwijdering van de koolstofdioxide de overgebleven vloeistof niet zonder meer kan worden teruggepompt naar de waskolom.

Het blokschema is niet helemaal in overeenstemming met de tekst van de brochure. Na stap 4 moet bijvoorbeeld nog wat gebeuren voordat stap 5 kan plaatsvinden. Ook is bij stap 7 het schema niet volledig.

Hieronder is het schema nogmaals opgenomen. De uitgaande pijl uit het blok methanisering is hierin naar rechts getekend.

- 4p 11 Completeer het blokschema op de uitwerkbijlage zo, dat het in overeenstemming is met de tekst van de brochure.
- Teken daartoe extra stofstromen en één of meer extra blokken.
 - Zet de formules van de stoffen bij de stofstroom uit het blok methanisering en bij de zelfgetekende stofstromen.
 - Geef aan wat in het (de) zelfgetekende blok(ken) gebeurt.
 - Houd rekening met hergebruik van stoffen.



Het is voor de fabriek van belang te weten hoeveel aardgas, stoom en lucht voor het proces nodig zijn. Om dit te berekenen, kan de vorming van het synthesegas uit methaan, stoom en lucht in een totaalvergelijking worden weergegeven. Zo'n vergelijking ziet er als volgt uit:
 $a \text{ mol lucht} + b \text{ mol H}_2\text{O} + c \text{ mol CH}_4 \rightarrow c \text{ mol CO}_2 + 1 \text{ mol N}_2 + 3 \text{ mol H}_2$

- 5p 12 Bereken a , b en c . Ga ervan uit dat een mol lucht bestaat uit 0,79 mol N_2 en 0,21 mol O_2 . Geef de uitkomsten in twee decimalen.

Waterstof op aanvraag (examen sk1 2008-II)

Waterstof wordt voor de toekomst gezien als een belangrijke energieleverancier. Vaak wordt die energie met behulp van een brandstofcel geleverd.

- 4p 14 Maak een schets van zo'n brandstofcel. Benoem de onderdelen van de cel. Geef in je tekening ook aan van welk(e) materia(a)l(en) de elektroden zijn gemaakt en wat tijdens de stroomlevering de positieve en de negatieve elektrode is.

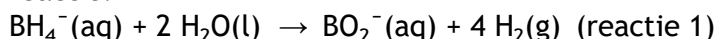
Sinds 1998 wordt in auto's geëxperimenteerd met een brandstofcel, waarin de waterstof wordt geleverd door een oplossing van natriumboorhydride (NaBH_4): het 'waterstof op aanvraag' systeem. Het natriumboorhydride kan worden gemaakt uit borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), een mineraal dat op vrij grote schaal in de natuur voorkomt. In de eerste stap van deze bereiding

wordt $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ omgezet tot H_3BO_3 . Via een aantal hierop volgende stappen wordt H_3BO_3 omgezet tot NaBH_4 .

Om de omzetting van $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tot H_3BO_3 te laten verlopen, wordt aan borax een oplossing van een sterk zuur toegevoegd, bijvoorbeeld verdund zwavelzuur met $\text{pH} = -0,15$. Hierbij lost de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ op. De $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ionen reageren vervolgens met de zure oplossing. Bij deze reactie wordt uitsluitend H_3BO_3 gevormd.

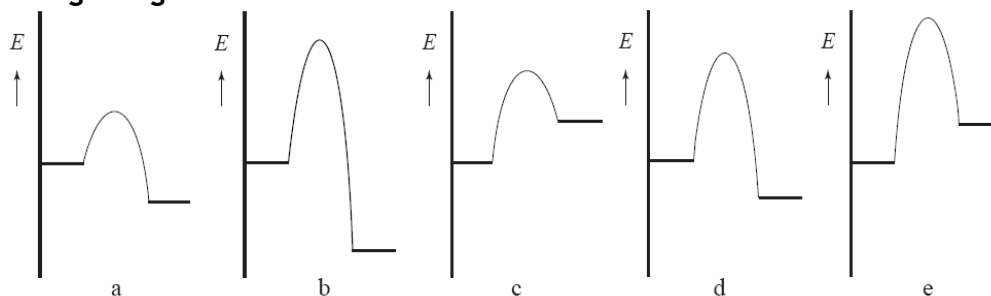
- 3p 15 Geef de vergelijking van de reactie waarin $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ met de zure oplossing wordt omgezet tot H_3BO_3 .
- 4p 16 Bereken, mede met behulp van de K_z van HSO_4^- , de molariteit van het zwavelzuur in verdund zwavelzuur met $\text{pH} = -0,15$.

Een oplossing van natriumboorhydride is stabiel. Wanneer een oplossing van natriumboorhydride met een bepaalde vaste katalysator in contact wordt gebracht, verloopt de volgende reactie:



Reactie 1 is exotherm. Hieronder staan vijf energiediagrammen (a, b, c, d en e). In deze diagrammen behoort het linker niveau tot de deeltjes die reageren en het rechter niveau tot de deeltjes die ontstaan. Eén van de diagrammen geeft het verloop van reactie 1 zonder katalysator weer en één van de andere diagrammen geeft het verloop van reactie 1 met katalysator weer. In alle diagrammen heeft de verticale as dezelfde schaal.

Energiediagrammen



- 3p 17 Welk van bovenstaande diagrammen geeft het verloop van reactie 1 zonder katalysator weer en welk van de diagrammen geeft het verloop van reactie 1 met katalysator weer? Licht je antwoord toe.

Een auto die rijdt op het 'waterstof op aanvraag' systeem tankt dus geen benzine, maar een oplossing van NaBH_4 . Van een bepaald type auto die wordt aangedreven door een waterstof brandstofcel, is gegeven dat hij op 1,0 kg waterstof 70 km kan rijden. Wanneer de waterstof wordt geproduceerd via reactie 1 uit een NaBH_4 oplossing, is uit te rekenen hoeveel km zo'n auto per 1,0 liter NaBH_4 oplossing kan rijden.

- 5p 18 Geef deze berekening. Gebruik daarbij de volgende gegevens:
- de NaBH_4 oplossing bevat 20,0 massaprocent NaBH_4 ;
 - de dichtheid van de oplossing bedraagt $1,03 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$;
 - alle NaBH_4 wordt omgezet.

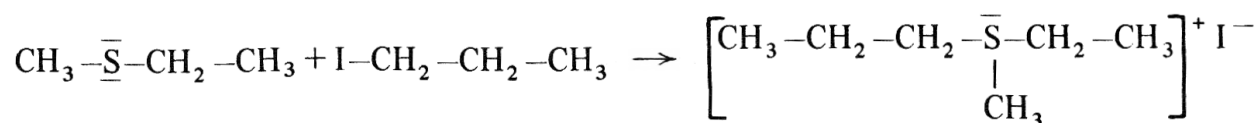
Thioverbindingen

Wanneer men broomethaan met een oplossing van kaliumwaterstofsulfide (K^+HS^-) laat reageren, ontstaat onder andere ethaanthiol, $CH_3 - CH_2 - SH$. Deze reactie verloopt volgens het zogenaamde S_N2 -mechanisme.

1. Beschrijf met behulp van structuurformules het mechanisme voor de vorming van ethaanthiol.

Ethaanthiol kan worden omgezet in methylthio-ethaan, $CH_3 - S - CH_2 - CH_3$. Dit is een zogenoemde thio-ether. Een eigenschap van de thio-ethers is, dat ze kunnen reageren met halogeenalkanen onder vorming van zoutachtige stoffen, sulfoniumverbindingen, die in water ioniseren.

Zo reageert methylthio-ethaan met 1-joodpropan als volgt



Van het hierboven afgebeelde sulfoniumjodide heeft men twee spiegelbeeldisomeren geïsoleerd die ook in oplossing stabiel zijn.

2. Verklaar, bijvoorbeeld met behulp van een tekening, het bestaan van twee vormen van het hierboven weergegeven sulfoniumion.

Thiofenol C_6H_5SH , vormt gemakkelijk radicalen. Het radicaal $C_6H_5S\cdot$ wordt door mesomerie gestabiliseerd.

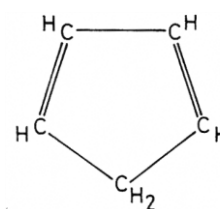
3. Geef van $C_6H_5S\cdot$ de vier grensstructuren.

De radicalen $C_6H_5S\cdot$ kunnen geaddeerd worden aan onverzadigde verbindingen, bijvoorbeeld aan fenyletheen (styreen).

4. Leg uit hoe deze additie het begin zou kunnen zijn van een polymerisatieproces.

Cyclopentadienen

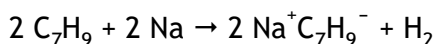
De stof waarvan hiernaast de structuurformule is gegeven, wordt cyclopentadien genoemd. Als aan de koolstofketen twee methylgroepen vastzitten kan de verbinding 1,5-dimethylcyclopentadien gevormd worden. Van deze verbinding blijken twee spiegelbeeldisomeren te bestaan.



5. Leg uit dat 1,5-dimethylcyclopentadien twee spiegelbeeldisomeren heeft.

In deze opgave worden de zuivere spiegelbeeldisomeren aangeduid met *R*-1,5-dimethylcyclopentadien en *S*-1,5-dimethylcyclopentadien.

Brengt men stukjes natrium in een watervrije oplossing van *S*-1,5-dimethylcyclopentadien, dan vindt waterstofontwikkeling plaats, terwijl het natrium oplost. De volgende reactie treedt op:



Het ion $C_7H_9^-$ wordt gestabiliseerd door mesomerie. Er zijn vijf grensstructuren.

6. Teken deze vijf grensstructuren.
7. Leg aan de hand van de grensstructuren uit of er van de verbinding $Na^+C_7H_9^-$ ook een spiegelbeeldisomeer in zuivere vorm is verkregen.

Bij de reactie van 2,3-dimethylcyclopentadien met natrium wordt eveneens een stof met formule $Na^+C_7H_9^-$ gevormd. Dit blijkt dezelfde stof te zijn die bij de reactie van 5-1,5-dimethylcyclopentadien met natrium werd gevormd.

8. Welke nadere conclusie omtrent de structuur van het ion $C_7H_9^-$ kun je uit bovenstaande gegevens trekken? Licht je antwoord toe.

But-1,3-dieen

But-1,3-dieen (C_4H_6 , kookpunt $-5\text{ }^\circ\text{C}$) is tamelijk reactief, zoals blijkt uit polymerisatiereacties en uit additiereacties met andere stoffen. Zo wordt per mol but-1,3-dieen een eerste mol broom snel geaddieerd, een tweede mol broom veel langzamer. De additie van het eerste mol broom kan, afhankelijk van de omstandigheden, op twee manieren verlopen.

Er kan 1,2-additie optreden waarbij 1,2-dibroombut-3-een ontstaat, maar er kan ook 1,4-additie optreden, waarbij 1,4-dibroombut-2-een ontstaat.

9. Geef de 1,2-additie en de 1,4-additie weer in reactievergelijkingen met structuurformules.

But-1,3-dieen kan ook onverzadigde verbindingen adderen. Zo ontstaat met etheen een additieproduct C_6H_{10} (kookpunt $83\text{ }^\circ\text{C}$). Men kan but-1,3-dieen ook met propenal (kookpunt $52\text{ }^\circ\text{C}$) laten reageren. Het reactieproduct van de laatstgenoemde reactie wordt nader onderzocht om de volgende problemen op te lossen:

- I of but-1,3-dieen een 1,2- dan wel een 1,4-additiereactie aangaat met propenal;
 - II of bij de additiereactie de $C=C$ -binding dan wel de $C=O$ -binding van propenal is betrokken.
10. Geef de structuurformules van de stoffen die je kunt verwachten als but-1,3-dieen een 1,2-additiereactie aangaat met propenal.
 11. Geef ook de structuurformules van de stoffen die je kunt verwachten als but-1,3-dieen een 1,4-additiereactie aangaat met propenal.

Het reactieproduct blijkt een vloeistof te zijn die bij $164\text{ }^\circ\text{C}$ vrijwel volledig overdestilleert. Dit destillaat heeft een smeltpunt van $-96\text{ }^\circ\text{C}$. Het heeft nog additievermogen voor broom en het reducerend vermogen dat men bij alkanalen aantreft.

12. Kun je op grond van het additievermogen van het destillaat probleem I en/of probleem II oplossen? Licht je antwoord toe.
13. Kun je op grond van het reducerend vermogen van het destillaat probleem I en/of probleem II oplossen? Licht je antwoord toe.
14. Welke conclusie trek je nu uit de overige resultaten van het onderzoek? Licht je antwoord toe.